

С 17 1 6 1 9 7 - /

На правах рукописи

МУСТАФИН ХАРИС ВАГИЗОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного)
органического синтеза

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2000

ББК 35.61

М92

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете и ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Х.Э. Харлампиди

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор В.Г. Козин
доктор химических наук,
профессор Г.В. Романов.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947817

Ведущая организация: ГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья» (г. Казань)

Защита состоится 14 июня 2000 года в 13 часов на заседании
диссертационного совета Д 063.37.01 в Казанском государственном технологиче-
ском университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний
Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.
Автореферат разослан 12 июня 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Кандидат технических наук

Н.А. Охотина

Актуальность работы. Исследования, направленные на организацию комплексной переработки высокосернистых нефтей, включающей выделение и квалифицированное использование ее гетероатомных компонентов, являются важными и перспективными, поскольку они способствуют решению одной из главных задач современности – рациональному использованию природных ресурсов. К их числу относится изыскание способов селективного окисления сульфидов, содержащихся в среднестиллятных фракциях сернистых нефтей Сибири, Урала и Поволжья, включая Республику Татарстан, а также совмещенных процессов, обеспечивающих как получение нефтяных сульфоксидов, так и высококачественного дизельного топлива. Сульфоксиды, полученные при окислении нефтяных сульфидов, обладают широким спектром ценных свойств и областей применения, в частности, нефтяные сульфоксиды являются эффективными флотореагентами и экстрагентами при извлечении редких и благородных металлов, представляют интерес в качестве лечебных препаратов для крупного рогатого скота, функциональных добавок в полимерной и резинотехнической промышленности.

Несмотря на большую потребность, промышленное производство нефтяных сульфоксидов не организовано. Практически отсутствуют технологические разработки по созданию комплексных схем, обеспечивающих как получение сульфоксидов, так и высококачественных топлив. Поэтому разработка малоотходных технологий получения сульфоксидов с использованием дешевых и доступных окислителей для реализации в промышленных условиях является актуальной задачей.

Цель работы – разработка промышленного способа получения нефтяных сульфоксидов путем окисления сульфидов высококипящих дизельных фракций высокосернистых нефтей.

Научная новизна. Впервые систематически изучены закономерности окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов кислородом воздуха в присутствии пероксидных и гидропероксидных инициаторов и озона. При окислении ароматических углеводородов дизельной фракции протекает конкурентная реакция, и часть сульфоксидов образуется путем взаимодействия с гидропероксидами. Показано, что в случае цепного окисления, инициированного озono-воздушной смесью, параллельно сульфоксиду образуется небольшая часть сульфона из промежуточных продуктов реакции, в качестве которых выступают катион-радикалы. Выявлены пути образования и дальнейшего расходования сульфоксидов при окислении нефтяных сульфидов водными растворами гидропероксида этилбензола в присутствии водорастворимых катализаторов – алкоколятов пероксомолибденовой кислоты, медной соли оксикислоты, п-толуолсульфокислоты и добавок уксусной кислоты. Водные растворы метилового эфира пропиленгликоля проявляют высокую экстракционную способность при извлечении сульфоксидов из оксидата дизельной фракции.

При сочетании процесса окисления и гидроочистки дизельных фракций высокосернистых карбоновых нефтей эффективность гидроочистки зависит от содержания кислородсодержащих соединений в сырье.

Практическая ценность. Разработана технология производства нефтяных сульфоксидов. Определены оптимальные условия проведения процессов окисления нефтяных сульфидов и выделения сульфоксидов с использованием экологически чистого экстрагента.

Разработанные способы получения и выделения нефтяных сульфоксидов защищены 2 патентами РФ.

Предложен совмещенный двух стадийный процесс окислительного обессеривания дизельных фракций высокосернистых нефтей и гидроочистки очищенной от сульфоксидов углеводородной части оксидата, позволяющий получать дизтопливо, отвечающее требованиям ГОСТа по содержанию серы.

На основании проведенных опытно-промышленных испытаний производства нефтяных сульфоксидов разработан технологический регламент и передан для проектирования промышленной установки получения нефтяных сульфоксидов в ОАО «Нижекамскнефтехим».

Апробация работы. Материалы работы докладывались на V-ой Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (г.Нижекамск, 1999 г.) и на ежегодных внутривузовских научно-технических конференциях в Казанском государственном технологическом университете. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи, получено 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 128 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы (116 наименований), содержит 28 рисунка, 18 таблицу, 1 приложение.

Во введении дано значение и обоснование актуальности проблемы, решению которой посвящена настоящая диссертационная работа.

В первой главе рассмотрено современное состояние и основные тенденции развития исследований процессов окисления нефтяных сульфидов.

Во второй главе приведены основные характеристики исходного сырья и вспомогательных материалов, описаны методики анализов продуктов окисления сернистых соединений и аппаратура, использованная в работе.

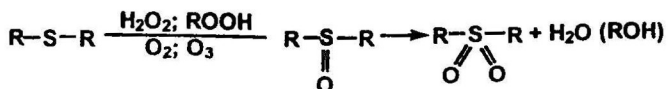
В третьей, четвертой и пятой главах изложены основные результаты экспериментов и их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исходя из того, что окислительные потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов тиофенов и ароматических углеводородов, сульфиды подвергаются окислению быстрее, чем другие компоненты средних фракций нефти. Это свойство сульфидов положено в основу получения нефтяных сульфоксидов и сульфонов. В зависимости от условий проведения реакции и при-

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н. И. Лобачевского
Казанского гос. университета

роды окислителя окисление до сульфоксидов или сульфонов протекает по следующей схеме:



На первом этапе нами была проверена возможность протекания сопряженного окисления алкилароматических углеводородов и дизельной фракции. Мы считали, что образующийся гидропероксид способен окислить нефтяные сульфиды до сульфоксидов. Исследования по окислению сульфидов дизельной фракции были проведены в среде ароматических углеводородов (этилбензола, толуола, изопропилбензола, орто-, мета- и параксилола) как в присутствии, так и в отсутствии пероксидных инициаторов.

Среди ароматических углеводородов наибольшей эффективностью обладал этилбензол (ЭБ), разбавление которым ($V_{\text{ЭБ}}:V_{\text{ДФАН}}=20:80$) увеличивал конверсию сульфидов до 25%.

Из полученных нами экспериментальных данных (табл.1, опыты 1-3) в отсутствие инициатора конверсия сульфидов была достаточно низкой и изменялась незначительно с изменением температуры, времени пребывания, объемного соотношения и природы ароматических углеводородов. В продуктах окисления были обнаружены сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты, а также карбонильные соединения и карбоновые кислоты.

Ввиду образования значительных количеств побочных продуктов и низкой конверсии сульфидов при окислении кислородом воздуха использование системы нефтяные сульфиды, ароматические углеводороды неприемлемо без инициатора для решения поставленной задачи.

С целью повышения эффективности процесса были проведены опыты по инициированному окислению дизельной фракции кислородом воздуха в среде этилбензола и без него. В качестве инициаторов использовали гидропероксиды трет-бутила (ГПТБ), трет-амила (ГПТА), этилбензола (ГПЭБ), кумола (ГПК), пероксиды дикумила (ПДК) и водорода.

Как следует из полученных нами данных, скорость окисления сульфидов в значительной степени зависит от природы пероксидных соединений. Чем выше кислотные свойства гидропероксидов, тем она более реакционноспособна. Увеличение кислотности гидропероксидов в ряду $pK_a \text{ ГПТА} \approx pK_a \text{ ГПТБ} < pK_a \text{ ГПЭБ} \approx pK_a \text{ ГПК}$ соответствует реакции окисления. При равных условиях глубина окисления сульфидов ГПЭБ и ГПК примерно в два раза выше, чем у ГПТБ и ГПТА.

Исходя из экономических и технологических соображений, в качестве инициатора в наших исследованиях использовали техническую ГПЭБ, получаемую на ОАО "НКНХ". Как следует из табл.1, при увеличении времени окисления до 6 часов (опыт 10) происходит снижение концентрации сульфоксидов. Максимальная концентрация сульфоксидов достигалась через 2 часа и температуре 100°C (опыт 12). Снижение концентрации сульфоксидов объясняется дальнейшим их превра-

щением в сульфоны, что подтверждается данными по ИК-спектроскопии. Анализ полученных данных свидетельствует также о том, что определенная часть сульфоксидов может образовываться за счет взаимодействия сульфида с гидропероксидом, который образуется при окислении этилбензола.

Таблица 1

Иницированное окисление нефтяных сульфидов кислородом воздуха
 $W=0,037$ м/с ДФАН 190-360°C ($S_{\text{общ}}=1,78\%$ мас., $S_{R_{2S}}=0,77\%$ мас.), In-ГПЭБ

| №№ | t, °C | τ , час | $V_{AP}: V_{ДФАН}$, мл | [ROOH], моль/л | [S ₂ O], масс. % | Конверсия сульфидов, $\alpha_{R_{2S}} = \frac{[S_{2O}]}{[S_{R_{2S}}]} \cdot 100, \%$ |
|----|-------|--------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|--|
| 1 | 110 | 3,0 | 20:80 | - | 0,17 | 23,0 |
| 2 | 110 | 3,0 | 50:50 | - | 0,18 | 25,0 |
| 3 | 150 | 3,0 | 20:80 | - | 0,13 | 17,0 |
| 4 | 90 | 3,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,26 | 35,1 |
| 5 | 100 | 3,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,28 | 36,5 |
| 6 | 100 | 3,0 | 20:80 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,39 | 50,0 |
| 7 | 100 | 1,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,34 | 44,1 |
| 8 | 100 | 2,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,35 | 51,5 |
| 9 | 100 | 3,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,33 | 49,5 |
| 10 | 100 | 6,0 | 0:100 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,36 | 42,5 |
| 11 | 110* | 2,0 | 20:80 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,27 | 35,0 |
| 12 | 110 | 2,0 | 20:80 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,43 | 56,5 |
| 13 | 110 | 3,0 | 20:80 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,41 | 53,5 |

* - Опыт с ГПТА.

Таким образом, при окислении сульфоксидов кислородом воздуха в среде ароматических углеводородов в отсутствии инициаторов конверсия сульфидов не превышала 25%, при введении пероксидных инициаторов в каталитических количествах конверсия достигала более 40%.

Повышение концентрации пероксидных соединений, близких к эквимольному по сульфидной сере, повышает конверсию сульфидов до 87%.

ОЗОНОЛИЗ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Известно получение сульфоксидов путем окисления индивидуальных или концентратов сульфидов озono-кислородной смесью в среде органических растворителей эфирного типа - диоксана, тетрагидрофурана, диэтилового эфира и этилацетата. Конверсия сульфидов в их присутствии достигает соответственно 94,3, 88,0, 68,2 и 90,1%. Однако селективность процесса не превышает 90%, и 90-95% реакционной смеси приходится на долю растворителя.

Наибольший интерес с технологической точки зрения представляет изуче-

ние реакции озонирования сульфидов непосредственно в дизельной фракции озono-воздушной смесью в присутствии полярных и неполярных растворителей.

В качестве полярных растворителей использовали диоксан (ДК), моноэтиловый эфир этиленгликоля (МЭЭЭГ), метиловый эфир пропиленгликоля (МП), неполярных – этилбензол (ЭБ).

Результаты озонирования сернистых соединений дизельных фракций приведены в табл.2.

Таблица 2

Озонирование сернистых соединений дизельных фракций

в среде органических растворителей

190-360°C ДФАН ($S_{\text{общ}}=1,86\%$ мас., $S_{R_{2S}}=0,73\%$ мас.);

240-290°C ДФНК ($S_{\text{общ}}=1,4\%$ мас., $S_{R_{2S}}=0,506\%$ мас.);

290-360°C ДФНК ($S_{\text{общ}}=2,5\%$ мас., $S_{R_{2S}}=0,76\%$ мас.)

| NN п/п | Сырье | Условия озонирования | | | | | [S _{SO}], % мас | [S _{R_{2S}}], % мас | [S _{общ}], % мас | к. ч., мг КОН г | $\alpha_{R_{2S}}$, % |
|-----------|-------|------------------------|--|----------|-----------|-----------|---------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | рас- твори- тель | объем. соотн. V _{ДФ} : V _P | t, °C | W, л/ч | T, мин | | | | | |
| 1 | ДФНК | - | - | 20 | 25 | 40 | 0,23 | 0,25 | 1,07 | 1,75 | 45,4 |
| 2 | ДФНК | МЭЭЭГ | 1:1 | 20 | 60 | 40 | 0,47 | - | 0,9 | 2,7 | 91,5 |
| 3 | ДФНК | МП | 1:0,5 | 20 | 60 | 40 | 0,48 | - | 1,0 | 3,8 | 94,5 |
| 4 | ДФНК | ДК | 1:0,5 | 20 | 25 | 40 | 0,46 | 0,04 | 1,1 | 3,6 | 90,7 |
| 5 | ДФНК | ЭБ | 3:1 | 20 | 60 | 40 | 0,43 | - | 0,82 | - | 85,0 |
| 6 | ДФНК* | МЭЭЭГ | 1:0,5 | 20 | 60 | 40 | 0,64 | - | 1,25 | 2,35 | 84,2 |
| 7 | ДФНК* | МП | 1:0,5 | 20 | 60 | 40 | 0,66 | 0,1 | - | - | 87,5 |
| 8 | ДФАН | МЭЭЭГ | 1:0,5 | 20 | 60 | 40 | 0,63 | 0,1 | 1,1 | - | 86,3 |

Наибольший выход сульфоксида и наибольшая селективность наблюдаются при использовании метилового эфира пропиленгликоля (табл.2, опыт 3). Во всех опытах идет образование сульфонов, но оно не превышает 6% от прореагировавшего сульфида.

Увеличение конверсии сульфидов дизельной фракции в среде метилпропазола связано, вероятно, с тем, что метилпропазол усиливает донорно-акцепторное взаимодействие сульфоксидной группы с эфиром, что предохраняет сульфоксид от дальнейшего окисления до сульфона.

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ

ОКСИДАТОМ ГИДРООЧИЩЕННОЙ НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ

Исходя из того, что гидропероксиды являются хорошими окислителями, в качестве альтернативного использовали оксидат гидроочищенной нефтяной фракции без выделения концентрата гидропероксида. В связи с этим исследовали кинетические закономерности окисления гидроочищенной нефтяной фракции (ГНФ) до гидропероксида. Предварительными опытами было установлено, что в

отсутствии инициатора образования гидропероксидов практически не происходит.

Окисление ГНФ проводили в присутствии инициаторов - перекиси дикумила (ПДК), гидропероксида кумола (ГПК), кислородом и кислородом воздуха в кинетическом режиме. Поскольку ГНФ содержит незначительные количества сераорганических соединений, протекает взаимодействие последних с гидропероксидами, и по мере накопления сульфоксидов происходит торможение процесса, связанное с ингибирующим действием сульфоксидов вследствие их ассоциации с гидропероксидом. Максимальную концентрацию гидропероксидов $20,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л в оксидате получили при окислении кислородом и $[ПДК]=3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Окисленную гидроочищенную дизельную фракцию использовали в качестве окислителя дизельной фракции 290-360°C. Изучено влияние технологических параметров на процесс. Наибольший выход сульфоксидов 0,356% при конверсии сульфидов 92% получается при температуре 80°C и молярном соотношении гидропероксид:сульфид=1,5:1.

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ КИСЛЫМ КОНДЕНСАТОМ

В качестве доступного и дешевого окислителя использовали отходы (водные растворы кислых конденсатов (КК), образующихся на заводе СПС ОАО "Нижнекамскнефтехим". Согласно хроматомасс-спектрометрического анализа кислого конденсата общее содержание перекисных соединений (ПС) составляла 6,5% мас.

На рис.1 приведены кинетические кривые изменения концентрации сульфидной серы (1) и образования сульфоксидов (2).

Из рисунка видно, что в начальный период реакция протекает с достаточно высокой скоростью накопления сульфоксидов, а затем происходит уменьшение содержания сульфоксидов в оксидате за счет превращения последних в сульфоны, наличие которых подтверждено ИК-спектрами. Максимальная конверсия сульфидов 54% была достигнута при оптимальных условиях ведения технологического процесса: $\tau=90$ мин; ВДФ:ВКК=1:1; $T=80^\circ\text{C}$.

Ввиду недостаточности конверсии сульфидов была увеличена концентрация перекисных соединений в кислом конденсате путем укрепления его гидропероксидом этилбензола.

Увеличение концентрации перекисных соединений до 10% за счет укрепления его ГПЭБ при проведении реакции в сопоставимых условиях приводит к по-

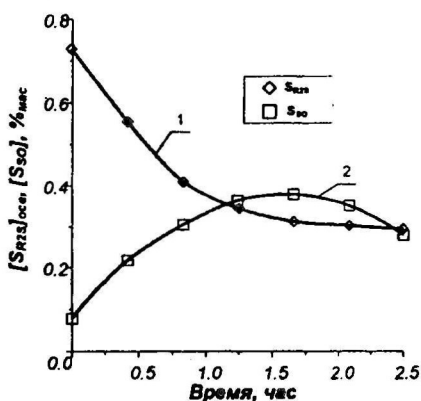


Рис.1. Изменение концентраций сульфидной серы (1) и сульфоксидов (2),
ВДФ: ВКК=1:1, 80°C

вышению скорости и конверсии сульфоксидов до 83,5%. На основе хроматомасс-спектрального анализа был сделан вывод, что при использовании в качестве окислителя кислого конденсата окислителем выступает как пероксид водорода, так и гидропероксид этилбензола, и механизм окисления сульфидов соответствует описанным в литературе.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ

Одним из способов повышения выхода сульфоксидов при использовании кислого конденсата может быть применение катализаторов на основе соединений молибдена. В качестве катализатора мы использовали комплексный молибденовый катализатор (КМК), который применяется на стадии эпексидирования в производстве оксида пропилена и стирола на ОАО «НКНХ».

Результаты изучения характера влияния КМК на степень окисления нефтяных сульфидов представлены на рис.2. Условия окисления приведены в подписных надписях.

Исследования показали, что зависимость конверсии сульфидов (2) ($\alpha_{R,S}$) и содержание сульфоксидов в оксидате (S_{SO})-1 от концентрации катализатора КМК носила экстремальный характер. При повышении концентрации катализатора до 0,001% мас. конверсия сульфидов увеличилась с 24,0 до 43,4%.

Максимальные конверсия сульфидов – 87% и содержание сульфоксидов ($S_{SO}=0,59$) при концентрации КМК=0,001% мас., температуре 60°C, [ПС]=10% мас., мольном соотношении пероксид:сульфид =2,5 и времени окисления 90 мин (рис.3).

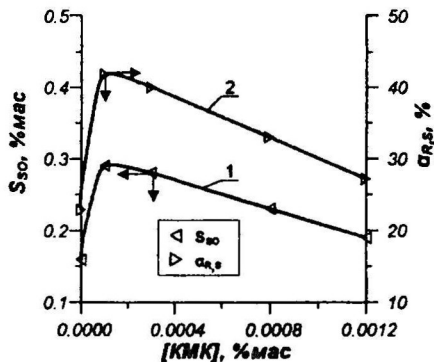


Рис.2. Влияние концентрации КМК на содержание S_{SO} и конверсию сульфидов ($\alpha_{R,S}$)
[ПС]_{КК}=3,1% мас.; $t=60^{\circ}\text{C}$; $\mu=1:1$;
 $\tau=40$ мин. 1 — S_{SO} ; 2 — ($\alpha_{R,S}$)

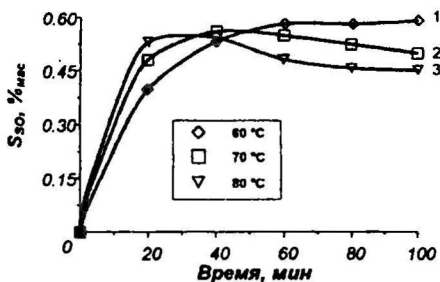


Рис.3. Кинетические кривые накопления сульфоксидов S_{SO} от температуры и продолжительности окисления
[ПС]_{КК}=10% мас.; [КМК]=0,001% мас.;
 $\mu=2,5:1$; 1 — 60°C; 2 — 70°C; 3 — 80°C

Дальнейшее повышение концентрации катализатора, температуры, мольно-

го соотношения, времени окисления приводит к некоторому снижению выхода сульфоксидов, что связано с их дальнейшим окислением.

В связи с недостаточным количеством кислого конденсата для организации производства нам представлялось целесообразным изучить воздействие некоррозионно-активной водо-растворимой пара-толуолсульфокислоты (ТСК) (рис.4) на селективность образования сульфоксидов в процессе окисления сульфидов высококипящей дизельной фракции (290-360°C). Для этого было исследовано влияние основных параметров на показатели процесса и определены оптимальные условия его ведения ($t=80^{\circ}\text{C}$; [ГПЭБ]=25% мас.; $\mu=2,5:1$; $\tau=90$ мин; [ТСК]=0,005 моль/л. В этих условиях содержание сульфоксидов в оксидате составляло 0,62 %мас., конверсия сульфидов 75 %. По эффективности каталитического действия *p*-толуолсульфокислота сопоставима с уксусной кислотой.

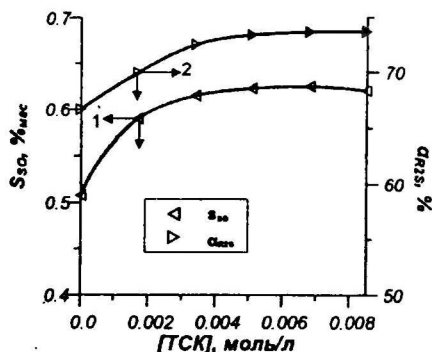


Рис.4. Влияние концентрации ТСК на содержание S_{SO} (1) и конверсию сульфидов $\alpha_{R_{2S}}$ (2).
[ГПЭБ] исх.=25% мас.; $\mu=1,5:1$; $\tau=40$ мин.; $t=80^{\circ}\text{C}$

СОЧЕТАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ

В настоящее время резко изменилось соотношение в добыче девонской и карбоновой нефти. Как вам известно, отличительной особенностью карбоновых нефтей является высокое содержание серы – до 2,4% мас. Поэтому мы поставили перед собой задачу получить качественные нефтяные сульфоксиды и дизельное топливо за счет использования двухстадийной схемы переработки: на первой стадии провести процесс окисления сульфидов и выделение концентрата сульфоксидов, на второй – подвергнуть гидроочистке углеводородную часть дизельной фракции.

В оптимальных условиях окисления нефтяных сульфидов фракции 290-360°C ($S_{\text{общ.}}=2,24\%$) и выделения концентрата сульфоксидов экстракцией водными растворами изопропилового спирта, остаточное содержание серы в рафинате составляло 1,13%.

Сравнительная эффективность гидроочистки (табл.3) этих фракций оценивалась по глубине обессеривания в одинаковых условиях – содержание серы в гидрогенизате УГ(2) составляло 0,09% S, а в прямогонной фракции (1) – 0,41% S.

Таблица 3.

Результаты по гидрообессериванию углеводородной части (УЧ) фракции 290-360°C, компаундированного сырья (КФ), прямогонной фракции 290-360°C (ПФ) (количество сырья 150 см³, количество АКМ-10 г, рабочее давление ~40 атм, продолжительность опыта – 3 часа при 370°C, автоклав)

| № № | Сырье | Содержание серы в сы- рье, % мас. | Характеристика гидрогенизата | | | | | |
|--------|-------|--|------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | | | Содерж. серы, % мас. | Глубина конверсии серн.соед., % | Фракционный состав | | | |
| | | | | | Н.К. | 10% | 50% | 90% |
| 1 | ПФ | 2,24 | 0,41 | 81 | 268 | 274 | - | 362 |
| 2 | УЧ | 1,13 | 0,09 | 92 | 175 | 220 | 326 | 362 |
| 3 | КФ | 1,65 | 0,24 | 85 | 180 | 258 | 329 | 362 |
| 4 | ПФ | 1,66 | 0,28 | 83 | 240 | 277 | 332 | 367 |

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

На смонтированной нами пилотной установке было проведено окисление нефтяных сульфидов фракции 240-290°C с содержанием $S_{\text{общ}}=1,45$ 10%-ным раствором ГПЭБ.

Некоторые физико-химические характеристики углеводородов части фракции после выделения сульфоксидов представлены в табл.4.

Таблица 4:

Физико-химические свойства рафината из ДФ 240-290°C

| NN п/п | Наименование показателей | Нормы |
|-----------|---|------------|
| 1. | Цетановое число | 56 |
| 2. | Фракционный состав: 50% перегоняется при темп-ре, °C 96% перегоняется при темп-ре, °C | 296 348 |
| 3. | Вязкость кинематическая при 20°C, сСт | 7,75 |
| 4. | Температура застывания, °C | -10 |
| 5. | Температура вспышки в закрытом тигле, °C | 105 |
| 6. | Общее содержание серы, % масс. | 0,6 |
| 7. | Плотность при 20°C, кг/м ³ | 847,4 |

Примечание. Показатели определены в лабораториях технического контроля АО «Нижекамскнефтехим» по ГОСТ 305-82.

Для извлечения нефтяных сульфоксидов в качестве экстрагентов мы использовали моноэтиловый эфир пропиленгликоля (МПЭ-метилпропазол, полученный реакцией этерификации окиси пропилена с метанолом) с последующей ректификацией взамен ранее изученных монометилового и моноэтилового эфиров этиленгликоля и изопропилового спирта.

Экстракцию сульфоксидов из окисленной дизельной фракции 240-290°C

осуществляли метилпропазолом, содержащим 40-60% воды, при массовом соотношении экстрагента и сырья (5,5-6):1 и температуре 40-60°C.

При одноступенчатой экстракции в отсутствии промывного растворителя степени обводненности 40% об. содержание сульфоксидной серы в концентрате сульфоксидов (6,6% мас.), степень извлечения (85,12% мас.) и выход сульфоксидов (6,19% мас.).

С целью отыскания оптимальных условий стадии экстракции была осуществлена 3-х и 6-ти ступенчатая экстракция обводненным метилпропазолом.

Отсутствие промывной ступени сказывается на качестве сульфоксидов. Поэтому с целью получения сульфоксидов, соответствующих требованиям ТУ, была введена промывная ступень с использованием растворителя (нефраса).

На основании найденных оптимальных условий проведены пилотные и опытно-промышленные испытания в цехе 1122 ОАО «НКНХ». Условия введения технологических стадий окисления и экстракции приведены в табл.5.

Таблица 5.

Технологический режим производства нефтяных сульфоксидов

| №№ | Стадия окисления | Стадия экстракции |
|----|---|---|
| 1 | Температура окисления – 80°C | Температура экстракции – 50°C |
| 2 | Концентрация водного раствора ГПЭБ – 10 % мас. | Объемное соотношение оксидат:водный раствор МПЗ – 1:3 |
| 3 | Время реакции – 60 мин | Степень обводненности МПЗ – 40% |
| 4 | Мольное соотношение реагентов ГПЭБ: S _{RIS} - 1,25:1 | Время перемешивания – 30 мин |
| 5 | | Время отстаивания при 50°C – 30 мин |
| 6 | | Число ступеней экстракции - 1 |
| 7 | | Число промывных ступеней нефрасом - 1÷2 |
| 8 | | Рецикл экстрагента. |

В условиях данных табл.5 было переработано 1,6 т дизельной фракции 240-290°C и получено 40 кг нефтяных сульфоксидов.

Нормы показателей качества полученных продуктов соответствуют требованиям технических условий ТУ-38.40221-81 на нефтяные сульфоксиды марки «В» для гидрометаллургии (табл.6).

На основе проведенных исследований разработан технологический регламент производства нефтяных сульфоксидов из дизельной фракции 240-290°C. На рис.5 приведена принципиальная технологическая схема производства нефтяных сульфоксидов, которая включает в себя стадии окисления, экстракции, подготовки экстрагента и стадию разделения.

На способ окисления сульфидов и извлечения сульфоксидов получены патенты РФ.

Таблица 6.

Характеристика полученных нефтяных сульфоксидов

| №№ п/п | Наименование показателей | Ед. Изм. | Норма по ТУ 38.40221-81 | Качество по- лученных сульфоксидов |
|-----------|--|-------------|----------------------------|--|
| 1. | Содержание сульфоксидной серы, не менее | % мас. | 7,0 | 8,0 |
| 2. | Кислотность в расчете на серную кислоту, не более | г/л | 1,5 | 1,15 |
| 3. | Условная растворимость в воде, не более | г/л | 8,0 | 7,2 |
| 4. | Максимальная емкость по нитрату неодима 50%-ных растворов суль- фоксидов в м-ксилоле, не менее | г/л | 50-55 | 64,0 |
| 5. | Вязкость кинематическая при 20°C, не более | сст | 70,0 | 69,88 |
| 6. | Температура вспышки, определяе- мая в открытом тигле, не ниже | °C | 140 | 152 |
| 7. | Содержание воды, не более | % мас. | 5,0 | 4,0 |

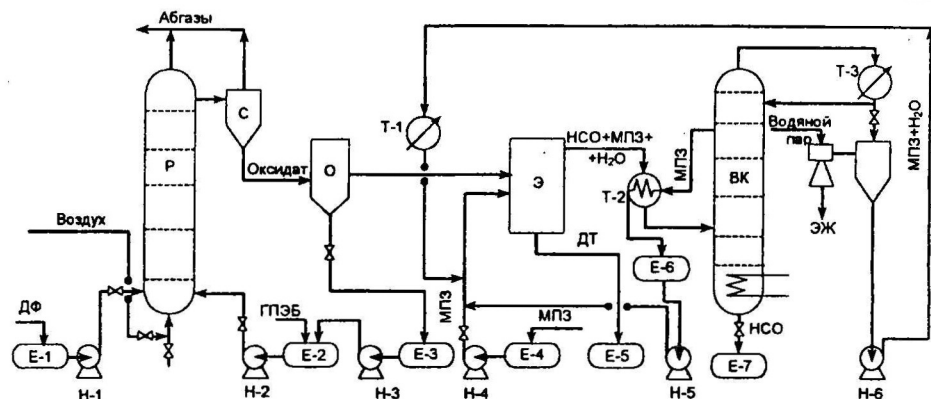


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема установки получения нефтяных сульфатов: Р – реактор; С – сепаратор; О – отстойник; Э – экстрактор; ВК – вакуумная ректификационная колонна; ЭЖ – эжектор; Т-1÷3 – теплообменники; Е-1÷7 – емкости; Н-1÷6 – насосы.

Сметная калькуляция себестоимости опытного образца нефтяных сульфоксидов приведена в табл. 7.

Таблица 7.

СМЕТНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ

себестоимости опытной партии (20 кг) нефтяных сульфоксидов в ценах 1997 года

| Наименование статей | Ед. изм. | II квартал | | | | |
|---|------------------|------------|------------|-------------|----------------------|-------------|
| | | На единицу | | | На весь объем | |
| | | Кол-во | Цена, у.е. | Сумма, у.е. | Кол-во | Сумма, у.е. |
| Объем | кг | | | | 20 | |
| Полуфабрикаты | | | | | | |
| диз. фракция 240-290°C | кг | 40 | 0,22 | 8,8 | 800 | 176,27 |
| 26%-ный гидропероксид этилбензола | кг | 4,77 | 0,37 | 1,86 | 95,37 | 35,53 |
| ИТОГО: | | | | 10,66 | | 211,8 |
| Вспомогательные материалы: | | | | | | |
| Метилпропазол | кг | 11,75 | 0,85 | 9,96 | 235 | 199,15 |
| Нефрас | кг | 8,5 | 0,17 | 1,44 | 170 | 28,81 |
| Ледяная уксусная кислота | кг | 0,515 | 0,17 | 0,87 | 10,3 | 1,75 |
| ИТОГО: | | | 1,19 | 12,27 | | 229,71 |
| Энергозатраты: | | | | | | |
| Электроэнергия | Т.квт/ч | 0,203 | 27,0 | 5,48 | 4,06 | 22,25 |
| Пар | Гкал | 0,0017 | 0,013 | 0,022 | 0,034 | 0,44 |
| вода оборотная | т.м ³ | 0,0002 | 0,238 | 0,004 | 0,004 | 0,08 |
| вода ХПВ+воздух технический | т.м ³ | 0,00076 | 0,193 | 0,193 | 0,0152 | 3,86 |
| ИТОГО: | | | | 5,699 | | 26,63 |
| З/плата основн. и доп. + Цеховые расходы | у.е. | | | 8,5 | | 169,49 |
| Завод. себестоимость | у.е. | | | 37,13 | | 742,6 |
| Себестоимость за вычетом стоимости дизельной фракции и метилпропазола | у.е. | | | 18,34 | | 366,8 |
| Завод. себестоимость промышленной партии | у.е. | | | 0,96 | 2500.10 ³ | 2400000 |
| Рыночная стоимость промышленной партии | у.е.* | | | 6 | 2500.10 ³ | 15000000 |
| Прибыль от реализации продукции | у.е. | | | | 2500.10 ³ | 1260000 |

* - По данным Приокского завода цветных металлов (г.Касимово, Рязанская обл.)

Исходя из рыночной стоимости нефтяных сульфоксидов, экономический эффект ориентировочно в расчете на производительность по сульфоксидам 2500 т/год составляет более 12 млн у.е.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований процесса окисления сульфидов нефти разработана технология производства нефтяных сульфоксидов. Определены оптимальные условия стадий окисления и выделения продукта с использованием экологически чистого экстрагента. Полученные на опытно-промышленной установке ОАО «Нижнекамскнефтехим» по предложенной технологии нефтяные сульфоксиды по нормам показателей качества превосходят установленные в ТУ 3840221-81 на нефтяные сульфоксиды для гидрометаллургии.

2. Разработан взрывобезопасный, экологичный способ получения сульфоксидов путем смешения дистиллятов высокосернистых нефтей с оксидатом гидроочищенной нефтяной фракции.

3. Предложен селективный метод окисления нефтяных сульфидов путем озонлиза в растворителях эфирного типа. Установлено, что небольшая часть сульфонов образуется с самого начала реакции параллельно сульфоксидам.

4. В процессе каталитического окисления нефтяных сульфидов водными растворами гидропероксидов установлен ряд каталитической активности, возрастающий в следующей последовательности: алкоголяты пероксомолибденовой кислоты < медные соли оксикислоты < п-толуолсульфокислота ~ добавки уксусной кислоты.

5. Предложен метод глубокого обессеривания высокосернистых фракций карбоновых нефтей путем сочетания процессов окисления и гидроочистки. Показано, что использование двухстадийного процесса обессеривания с промежуточным удалением нефтяных сульфоксидов позволяет получать гидрогенизат с содержанием серы в 3-4 раза меньше, чем при одностадийном процессе гидроочистки.

6. Предложена принципиальная технологическая схема производства нефтяных сульфоксидов с использованием на стадии экстракции эффективного растворителя – монометилового эфира пропиленгликоля, работающего по замкнутому циклу.

7. Оптимальные технологические параметры проверены на пилотной и опытно-промышленной установках. Выход сульфоксидов составлял 4,5% мас. от исходного сырья.

8. Разработан и передан в ОАО «Нижнекамскнефтехим» технологический регламент для проектирования промышленной установки.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Патент РФ № 2144025. Способ получения сульфоксидов. Харлампиди Х.Э., Чиркунов Э.В., Мирошкин Н.П., Мустафин Х.В. //Опубл. 10.01.2000. Бюл.№1.С.35.

2-00

2. Решение о выдаче патента РФ, заявка № 99100567/04 (001059) от 18.01.99. Способ выделения сульфоксидов и сульфонов из смеси с углеводородами и сернистыми соединениями. Харлампиди Х.Э., Зарифянова М.З., Чиркунов Э.В., Мирошкин Н.П., Хисматуллина Г.Р., Ильясова Г.Р., Мустафин Х.В.
3. Мустафин Х.В., Чиркунов Э.В., Мирошкин Н.П., Харлампиди Х.Э., Ухов Н.И. Закономерности каталитического окисления нефтяных сульфидов кислым конденсатом // В сб. Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». Казань-Нижнекамск: ИПЦ АО«Нижнекамскнефтехим». - 1997.-С.58-62.
4. Харлампиди Х.Э., Чиркунов Э.В., Мустафин Х.В., Ухов Н.И., Федоров Г.И. Сочетание процесса окисления и гидроочистки дизельной фракции высокосернистых нефтей - один из рациональных путей ее переработки// В сб.: Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Казань-Нижнекамск: ИПЦ АО«Нижнекамскнефтехим». - 1997.-С.81-85.
5. Харлампиди Х.Э., Мустафин Х.В., Чиркунов Э.В. Сераорганические соединения нефти, методы выделения и модификации // Вестник Казанского технолог. ун-та. Казань. - 1998.-С.76-86.
6. Мустафин Х.В., Чиркунов Э.В., Харлампиди Х.Э., Мирошкин Н.П. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов в присутствии п-толуолсульфокислоты // В сб.: Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Казань-Нижнекамск: ИПЦ АО«Нижнекамскнефтехим». - 1999.-С.57-62.

Соискатель



Х.В.Мустафин

Лицензия № 189 от 28.05.97 г.

Сдано в набор 11.05.2000. Подписано к печати 12.05.2000.

Печать RISO. Бумага офсет № 1. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1. Тираж 100. Заказ 54

Издательство "Мастер Лайн", г. Казань, ул. Б. Красная, 55, ком. 003

Отпечатано на полиграфическом участке издательства